

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 17/00, 7/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/25780 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07284		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. November 1998 (13.11.98)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 197 50 618.6 14. November 1997 (14.11.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DERSCH, Rolf [DE/DE]; Kastanienweg 11c, D-67434 Neustadt (DE). ROSEN, Joachim [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 55, D-68165 Mannheim (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, D-67067 Ludwigshafen (DE). ZHAO, Cheng-Le [CN/DE]; Schälzigweg 39, D-68723 Schwetzingen (DE).			
(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).			

(54) Title: PREPARATIONS MADE OF PIGMENTS AND RESIN CONTAINING PHOSPHONATE

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNGEN AUS PIGMENT UND PHOSPHONATHALTIGEM HARZ

(57) Abstract

The invention relates to preparations containing pigments for coating substrates, consisting of at least one polymer P with phosphonate groups as a binding agent. The invention also relates to the use of said binding agent to improve wet abrasion resistance of preparations containing pigments.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft pigmenthaltige Zubereitungen zum Beschichten von Substraten, die als Bindemittel wenigstens ein Polymerisat P enthalten, das Phosphonatgruppen aufweist. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung derartiger Bindemittel zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von pigmenthaltigen Zubereitungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

ZUBEREITUNGEN AUS PIGMENT UND PHOSPHONATHALTIGEM HARZ

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft pigmenthaltige Zubereitungen, die als Bindemittel wenigstens eine wässrige Polymerisatdispersion enthalten, deren Polymerisat mit Phosphonatgruppen funktionaliert ist.

Pigmenthaltige Zubereitungen finden als Dispersionsfarben, kunstharzgebundene Putze (Dispersionsputze), Dichtungsmassen oder als Spachtelmassen zu Zwecken des Bautenschutzes oder zu dekorativen Zwecken breite Verwendung. Pigmenthaltige Zubereitungen enthalten in der Regel als Bindemittel ein filmbildendes Polymer, wenigstens ein anorganisches Pigment und gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Füllstoffe sowie übliche Hilfsmittel. Die Qualität der Beschichtungen von pigmentierten Zubereitungen hängt maßgeblich von der Fähigkeit des filmbildenden Polymers ab, die nichtfilmbildenden Bestandteile, die Pigmente und anorganische Füllstoffe gleichmäßig zu binden.

Ein geringes Pigmentbindevermögen führt zu einer schlechten mechanischen Stabilität der Beschichtung, die sich beispielsweise in einer geringen Nassabriebfestigkeit äußert. Eine hohe Nassabriebfestigkeit ist jedoch insbesondere bei waschbeständige Dispersionsfarben erwünscht.

Das Pigmentbindevermögen des Bindemittels spielt eine besonders wichtige Rolle bei Zubereitungen mit einem hohen Gehalt an anorganischen Pigmenten und Füllstoffen. Derartige Zubereitungen sind in der Regel durch eine Pigmentvolumenkonzentration PVK > 40 % charakterisiert. Die Pigmentvolumenkonzentration wird üblicherweise definiert als der Quotient aus dem Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile (Pigment + Füllstoffe), geteilt durch das Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile und der Polymerisatteilchen der wässrigen Bindemittelpolymerisatdispersion in %; siehe Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, S. 668.

Die Beschichtungsmassen sollten insbesondere bei Anwendungen im Außenbereich gegenüber Umwelteinflüssen, wie Sonnenlicht, Feuchtigkeit und Temperaturschwankungen stabil sein. Ferner muss die Beschichtungsmasse auch auf unterschiedlichen Substraten gut haften, was ebenfalls vom gewählten Bindemittelpolymer abhängt.

Eine weitere, vom Bindemittelpolymer abhängige Eigenschaft ist die Blockfestigkeit der Beschichtungen.

Die EP-A-184 091 beschreibt Beschichtungsmittel auf der Basis 5 wässriger Polymerisatdispersionen, die eine niedrige Filmbildetemperatur aufweisen und Filme mit hoher Blockfestigkeit bilden. Die dort offenbarten Polymerisatdispersionen können auch vernetzend wirkende Monomere einpolymerisiert enthalten. Die beschriebenen Beschichtungsmassen enthalten nur in geringer Menge anorganische 10 Stoffe und Pigmente.

Die EP-A-327 006 und die EP-A-327 376 beschreiben wässrige Polymerisatdispersionen, die Siloxangruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthalten. Derartige Monomere sind jedoch teuer, so 15 dass bereits eine geringe Menge die Herstellungskosten für das Bindemittel in beträchtlichem Maße erhöht. Zudem muss damit gerechnet werden, dass durch Hydrolyse der Siloxangruppen die Eigenschaften des Bindemittels bei Lagerung verändert werden.

20 Die US-4,219,454 beschreibt Bindemittel für Beschichtungsmassen auf der Basis wässriger Polymerisatdispersionen, die zur Verbesserung der Haftfestigkeit der Beschichtungen im feuchten Zustand Harnstoffgruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthalten. Die dort beschriebenen Beschichtungen weisen jedoch nur geringe 25 Pigmentgehalte auf. Das Problem der Nassabriebfestigkeit von Beschichtungsmassen wird durch die dort beschriebenen Polymerisate nur unzureichend gelöst.

Aus der GB 1,189,560 sind Latexfarben (= Dispersionsfarben) bekannt, 30 denen zur besseren Dispergierung der anorganischen Pigmente niedermolekulare Alkylphosphate oder Alkylphosphonate zugesetzt werden.

Aus der EP-A-625 541 sowie aus der WO 93/11181 sind Titandioxid 35 enthaltende Zubereitungen bekannt, die als Bindemittel wässrige Polymerisatdispersionen enthalten, deren Polymerisate Phosphatgruppen aufweisen. Die Phosphatgruppen führen zu einer verbesserten Adsorption der Latexteilchen auf der Oberfläche der Pigmentpartikel. Die Lagerstabilität der dort offenbarten Zubereitungen 40 lässt jedoch zu wünschen übrig, da deren Viskosität im Laufe der Zeit zunimmt.

Die US-4,110,285 schlägt Phosphatgruppen enthaltende Polymerisate als Bindemittel für hochglänzende Dispersionsfarben vor. Auch 45 hier stellt sich das Problem der Lagerstabilität.

Die Bindmittel des Standes der Technik vermögen die Forderungen, die an Beschichtungsmassen gestellt werden, nur teilweise zu erfüllen. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zu grunde, pigmenthaltige Zubereitungen bereitzustellen, die ein hoheres Pigmentbindevermögen, d. h. eine hohe Nassabriebfestigkeit, eine hohe Nasshaftung auf verschiedensten Untergründen und eine gute Blockfestigkeit aufweisen. Diese Eigenschaften müssen auch bei höheren Pigmentvolumenkonzentrationen, d. h. PVK > 40% gewahrt bleiben. Auch sollten die Zubereitungen lagerstabil sein, d. h. ihre Viskosität sollte auch bei längerer Lagerung nicht oder nur unwesentlich zunehmen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, wenn man für die Zubereitungen Bindemittel auf der Basis wässriger Polymeratdispersionen verwendet, deren Polymerisate mit Phosphonatgruppen modifiziert sind.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung Zubereitungen zum Beschichten von Substraten, die

20 i) wenigstens ein Polymerisat P, das Phosphonatgruppen aufweist, als Bindemittel,
ii) wenigstens ein anorganisches Pigment,
iii) gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Füllstoffe und
25 iv) übliche Hilfsmittel
enthalten.

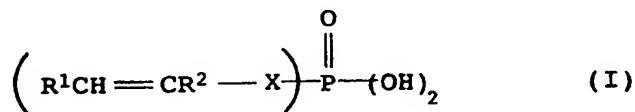
Die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen zu verwendenden Phosphonatgruppen enthaltenden Polymerisate P sind grundsätzlich auf verschiedenen Wegen zugänglich. Zum einen kann man die Phosphonatgruppen durch polymeranaloge Umsetzung in einem konventionellen Polymer erzeugen. Dies setzt lediglich voraus, dass das Polymer reaktive, funktionelle Gruppen aufweist, die einer polymeranalogen Umsetzung zugänglich sind. Beispielsweise kann man so vorgehen, dass man eine reaktive, funktionelle Gruppe des Polymers im Sinne einer polymeranalogen Reaktion mit einer Phosphonatgruppen-haltigen Verbindung, die ihrerseits eine reaktive, funktionelle Gruppe aufweist, die komplementär zu der reaktiven Gruppe auf dem Polymer ist, umsetzt. So bietet sich beispielsweise die Umsetzung von Polymeren, die Glycidylgruppen aufweisen, mit Phosphonatgruppen enthaltenden Verbindungen, die zusätzlich Aminogruppen aufweisen, und umgekehrt an. Die Umsetzung von Phosphonatgruppen kann beispielsweise im Sinne einer Moedritzer-45 Reaktion (Moedritzer et al, J. Org. Chem. 31, 1966, S. 1603)

durch Umsetzung Aminogruppen enthaltender Polymere mit phosphoriger Säure in Gegenwart von Formaldehyd erfolgen.

Die Herstellung Phosphonatgruppen enthaltender Polymere P als 5 auch die Herstellung geeigneter Präpolymere, die erst nachträglich durch polymeranaloge Reaktion in die Phosphonatgruppen enthaltenden Polymere P überführt werden, kann grundsätzlich durch alle bekannten Polymerisationsverfahren für ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Substanz-, Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- 10 oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Emulsionspolymerisation. Sie bietet sich insbesondere dann an, wenn die Phosphonatgruppen durch Einpolymerisieren geeigneter Phosphonatgruppen enthaltender Monomere in das Polymerisat P eingeführt werden.

15 In der Regel werden die Polymerisate P in Form wässriger Dispersionen in den erfindungsgemäßen pigmenthaltigen Zubereitungen verwendet. Nicht zuletzt aus diesem Grund empfiehlt sich für die Herstellung der Polymerisate P die radikalische wässrige Emulsionspolymerisation. Polymerisate P, die auf anderem Wege erhältlich sind, können durch geeignete, aus dem Stand der Technik bekannte Maßnahmen in wässrige Dispersionen überführt werden (sog. Sekundärdispersionen).

25 Vorzugsweise sind die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Anwendung kommenden wässrigen Polymerisatdispersionen durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhältlich, wobei man wenigstens ein Monomer a und wenigstens ein davon verschiedenes Monomer b der allgemeinen 30 Formel I



35

worin

40 R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COOH, -CO₂-Alk-OH oder -CO₂-Alk-P(O)(OH)₂ und

R² für Wasserstoff, Alkyl, -CH₂-CO₂H, -CH₂-CO₂-Alk-OH oder CH₂-CO₂-Alk-P(O)(OH)₂ stehen, worin

45 Alk C₁-C₄-Alkylen bedeutet,

5

X eine Einfachbindung, Alkylen, Arylen, $-R^3-Z-O-R^4-$ oder $-R^3-Z-NH-R^4-$ bedeutet, worin

5 R³ an ein Kohlenstoffatom der Doppelbindung gebunden ist und für eine Einfachbindung, Alkylen oder Arylen steht,

R⁴ Alkylen oder Arylen bedeutet und

Z für CO oder SO₂ steht,

10 oder ein Salz davon miteinander umsetzt.

Im Folgenden steht Alkyl vorzugsweise für lineare oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkylgruppen, insbesondere C₁-C₈-Alkylgruppen, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 1-Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Cycloalkyl steht vorzugsweise für Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl, die gegebenenfalls auch 1 bis 4 Substituenten tragen können, die unabhängig 20 voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, C₁-C₄-Alkoxy, z. B. Methoxy oder Ethoxy, Hydroxy, das gegebenenfalls auch ethoxyliert sein kann, oder Halogen. Alkylen steht für einen zweiwertigen Alkylrest, vorzugsweise einen C₁-C₁₂-Alkylrest, z. B. Methylen, 1,1- oder 1,2-Ethylen, 1,1-, 25 1,2-, 1,3-, 2,2-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,2-propylen, 1,6-Hexylen und 1,8-Octylen. Arylen steht für einen zweiwertigen Arylrest, vorzugsweise für 1,2- oder 1,4-Phenylen. Aralkyl steht für einen Arylrest, der an das jeweilige Zentrum über eine Alkylengruppe gebunden ist. Oxyalkylen steht für eine Alkyleneinheit, 30 die über ein Sauerstoffatom an das Polymer gebunden ist, entsprechend steht Polyoxyalkylen für Alkyleneinheiten, die jeweils durch Sauerstoffatome miteinander verbunden sind.

Bevorzugt steht R¹ in der allgemeinen Formel I für Wasserstoff. R² steht bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl. X steht bevorzugt für eine Einfachbindung, C₁-C₄-Alkylen, insbesondere Methylen, oder für Arylen, insbesondere 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen. Bevorzugt steht X auch für eine Gruppe $-R^3-Z-NH-R^4-$, worin R³ eine Einfachbindung ist und Z für eine Carbonylfunktion steht. R⁴ steht 40 in diesem Falle bevorzugt für C₁-C₄-Alkylen, insbesondere für 1,2-Ethylen und 2-Methyl-1,2-propylen. Beispiele für geeignete Phosphonatgruppen enthaltende Monomere der allgemeinen Formel I umfassen, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, α -Phosphonostyrol, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropanphosphonsäure und deren Salze, z. B. deren Alkalimetallsalze.

Besonders bevorzugte Monomere b sind Vinylphosphonat und Allylphosphonat bzw. deren Salze, insbesondere deren Natriumsalze. Die Phosphonatgruppen enthaltenden Monomere b machen vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% und besonders be- 5 vorzugt 0,5 bis 3 Gew.-% der Gesamtmonomermenge aus.

Geeignete Monomere a sind ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren wie Styrol, α -Methylstyrol, ortho-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinylester von C₁-C₁₈- und vorzugsweise C₁-C₁₂-Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyllaurat, Vinylstearat und Vinylversatate® (Vinylester verzweigter, aliphatischer Carbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen, die als Versatic® X-Säuren der Shell im Handel sind). Weiterhin kommen Ester α,β -ethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Mono- oder C₄-C₈-Dicarbonsäuren, vorzugsweise mit C₁-C₁₂- und insbesondere C₁-C₈-Alkanolen oder C₅-C₈-Cycloalkanolen in Frage. Geeignete C₁-C₁₂-Alkanole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und 2-Ethylhexanol. Geeignete Cycloalkanole sind beispielsweise Cyclopentanol oder Cyclohexanol. Geeignet sind insbesondere Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, der Maleinsäure, der Itaconsäure, der Citraconsäure oder der Fumarsäure. Speziell handelt es sich um (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäureisobutylester, (Meth)acrylsäure-1-hexylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester. Weiterhin kommen Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Carbonsäuren, wie Acrylnitril oder 30 Methacrylnitril in Betracht. Darüber hinaus können auch C₄-C₈-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien, Isopren oder Chloropren als Monomere a eingesetzt werden. Die genannten Monomere machen vorzugsweise 80 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99,9 Gew.-% und speziell 95 bis 99,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der 35 eingesetzten Monomere aus. Vorzugsweise umfassen die Monomere a wenigstens zwei voneinander verschiedene Monomere a1 und a2. Bevorzugte Monomere a1, a2 sind die C₁-C₁₂-Alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure, vinylaromatische Monomere, insbesondere Styrol und α -Methylstyrol und die Vinylester aliphatischer 40 C₁-C₁₂-Carbonsäuren, vorzugsweise Vinylacetat und Vinylpropionat, die gegebenenfalls in Kombination mit Vinylchlorid und/oder Ethylen, mit Vinylversataten oder mit C₁-C₈-Alkylacrylaten als Monomere a eingesetzt werden.

45 Die Bindemittelpolymerisate P enthalten vorzugsweise auch Monomere c einpolymerisiert, die die Nasshaftung der erfindungsgemäßen Zubereitungen verbessern. Hierzu zählen ethylenisch ungesätt-

tigter Verbindungen, die Harnstoffgruppen aufweisen (Monomere c), z. B. N-Vinyl- und N-Allylharnstoff und Derivate des Imidazolidin-2-ons, z. B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyl-oxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-[2-((Meth)acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on etc. Die Monomere c werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, verwendet.

10

Ferner kann das Polymerisat P auch Monomere d in einpolymerisiertter Form enthalten, deren Homopolymerisate eine erhöhte Wasserlöslichkeit oder Wasserquellbarkeit aufweisen. Diese Monomere werden vorzugsweise in Mengen von < 5 Gew.-% und vorzugsweise 15 < 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, mit einpolymerisiert. Derartige Monomere verbessern die Stabilität der Polymerdispersionen. Hierzu zählen unter anderem Monomere, die saure Gruppen enthalten (Monomere d1), wie α, β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen sowie ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren wasserlösliche Salze. Beispiele für Monomere d1 mit sauren Gruppen sind die oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, ferner Vinyl- und Allylsulfonsäure, (Meth)acrylamidoethansulfonsäure, Methacrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, und die Alkalimetallsalze der Sulfonsäuren, insbesondere deren Natriumsalze. Hier ist jedoch zu beachten, dass ein hoher Gehalt an Säuregruppen im Bindemittelpolymerisat die Wasserfestigkeit von Beschichtungen herabsetzt. Bevorzugt enthält das Polymerisat P außer den erfindungsgemäßen Phosphonatgruppen enthaltenden Monomeren b keine weiteren Monomere, die eine saure Gruppe aufweisen. Die Monomere d umfassen auch neutrale bzw. nichtionische, modifizierende Monomere d2, z. B. die Amide, die N-Alkylolamide oder die Hydroxyalkylester der genannten Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.

Weiterhin können bifunktionelle Monomere e bei der Herstellung 40 des Polymerisats P eingesetzt werden. Diese werden, sofern erwünscht, in untergeordneter Menge, in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, mit einpolymerisiert. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Monomere, die zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte 45 Bindungen aufweisen, z. B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit α, β -monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren, z. B. Glykolbisacrylat oder Ester von α, β -ungesättigten Carbonsäuren mit

Alkenolen, z. B. Bicyclodeceny(meth)acrylat. Bevorzugte Polymerisate P enthalten keine Monomere e einpolymerisiert.

Die Bindemittelpolymerisate können selbstverständlich auch Monomere enthalten, die die Pigmentbindekraft bekanntermaßen verbessern. Hier sind beispielsweise Siloxangruppen enthaltende Monomere, wie die Vinyltrialkoxysilane, z. B. Vinyltrimethoxysilan, Alkylvinylalkoxysilane oder (Meth)acryloxyalkyltrialkoxysilane, z. B. (Meth)acryloxyethyltrimethoxysilan, (Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan zu nennen. Die genannten Monomere können in Mengen von bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, verwendet werden.

Weiterhin hängt die Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zubereitung von der Glasübergangstemperatur (DSC, midpoint temperature, ASTM D 3418-82) des Bindemittelpolymerisats P ab. Ist diese zu niedrig, weist die Beschichtung nur eine geringe Festigkeit auf und reißt bei mechanischer Belastung aus. Ist sie zu hoch, verfilmt das Polymerisat nicht mehr. Als Folge weist die Beschichtung eine verringerte Nassabriebfestigkeit auf. Die Glasübergangstemperatur der in Frage kommenden Bindemittelpolymerisate P liegt daher in der Regel unterhalb 80 °C, vorzugsweise unterhalb 60 °C und besonders bevorzugt unterhalb 40 °C. Im Allgemeinen liegt sie jedoch oberhalb -60 °C, vorzugsweise oberhalb -10 °C und insbesondere oberhalb 0 °C. Hierbei erweist es sich als hilfreich, die Glasübergangstemperatur T_g des dispergierten Polymerisats abzuschätzen. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur 30 von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Nährung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei X^1, X^2, \dots, X^n die Massenbrüche 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989 bekannt.

Aus dem Gesagten wird deutlich, dass die Glastemperatur eines Polymerisats sowohl durch Wahl eines geeigneten Hauptmonomers a, das eine Glasübergangstemperatur im gewünschten Bereich aufweist, als auch durch Kombination wenigstens eines Monomers a1 mit hoher Glasübergangstemperatur und wenigstens eines Monomers a2 mit nie-

driger Glasübergangstemperatur eingestellt werden kann, wobei letztere Vorgehensweise bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 5 umfassen die das Polymer P konstituierenden Monomere a wenigstens ein Monomer a1, dessen Homopolymerisat im Grenzfall einer sehr hohen (unendlichen) Molmasse eine Glasübergangstemperatur $T_g > 30$ °C aufweist, und wenigstens ein Monomer a2, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur $T_g < 20$ °C aufweist. Für diesen 10 Zweck geeignete Monomere a1 sind beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- und iso-Propylmethacrylat, n-, iso- und tert.-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat und Vinylacetat, ferner Acrylnitril und Methacrylnitril, wobei die beiden Nitrile vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% 15 der Monomere a1 ausmachen. Für diesen Zweck geeignete Monomere a2 sind z. B. die C₁-C₁₂-Alkylacrylate, Butadien, Vinylversatate, insbesondere Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt werden Monomerkombinationen a1/a2, die Styrol und/oder Methylmethacrylat sowie n-Butylacrylat und gegebenfalls 2-Ethylhexylacrylat umfassen. 20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Bindemittelpolymerisat P aufgebaut aus:

25 i) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-% Monomeren a1, insbesondere Styrol und/oder Methylmethacrylat,

ii) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% Monomeren a2, insbesondere n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat,

30 iii) 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, wenigstens eines Monomers b, insbesondere Vinylphosphonat, Allylphosphonat und/oder 2-Methacrylamido-2-methylpropanphosphonsäure oder deren Natriumsalze,

35 iv) 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% Monomeren c mit wenigstens einer Harnstoffgruppe, insbesondere ein ethylenisch ungesättigtes Derivat des Imidazolidin-2-ons,

40 wobei sich die Gewichtsteile der Monomere a1, a2, b und c zu 100 Gew.-% addieren.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Polymerisatteilchen in der Bindemittelpolymerisatdispersion einen gewichtsmittleren Polymerisatteilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 1000 nm (bestimmt mittels Ultrazentrifuge oder Photonenkorrelationsspektroskopie; zur Teilchengrößenbestimmung mittels Ul-

trazentrifuge siehe z. B. W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, 1984, Bd. 185, 1025-1039, W. Mächtle, Angew. Makromolekulare Chemie, 1988, 162, 35-42) aufweisen. Bei Bindemitteldispersionen mit hohen Feststoffgehalten, z. B. > 50 Gew.-%, bezogen auf das Ge-
5 samtgewicht der Bindemitteldispersion, ist es aus Gründen der Viskosität von Vorteil, wenn der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser der Polymerteilchen in der Dispersion \geq 250 nm ist. Der mittlere Teilchendurchmesser wird in der Regel 1 000 nm und vorzugsweise 600 nm nicht überschreiten.

10

Die Herstellung der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden wässrigen Polymerisatdispersionen erfolgt vorzugsweise durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation der genannten Monomere in Gegenwart wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitia-
15 tors und gegebenenfalls einer grenzflächenaktiven Substanz.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um 20 Peroxide, z. B. Alkalimetallperoxodisulfate als auch um Azoverbindungen handeln. Als Polymerisationsinitiatoren werden häufig sog. Redoxinitiatoren verwendet, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z. B. tert.-Butylhydroperoxid 25 mit Schwefelverbindungen, z. B. dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumthiosulfat oder Acetonbissulfit oder Wasserstoffperoxid mit Ascorbinsäure. Auch werden kombinierte Systeme verwendet, die eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallver-
30 bindung enthalten, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Acetonbissulfit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriumbisulfit 35 und anstelle von Wasserstoffperoxid organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid oder Alkaliperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden. Ebenfalls bevorzugte Initiatoren sind Peroxodisulfate, wie Natriumperoxodisulfat. Vorzugsweise beträgt die Menge der eingesetzten radikalischen Initiator-
40 systeme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 2 Gew.-%.

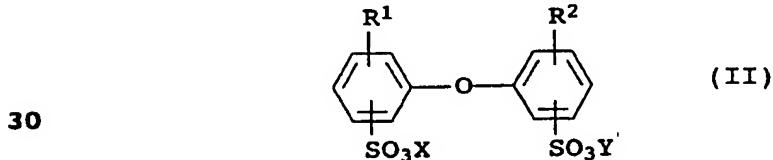
Für die Durchführung der Emulsionspolymerisation geeignete grenzflächenaktive Substanzen sind die üblicherweise für diese Zwecke 45 eingesetzten Schutzkolloide und Emulgatoren. Die grenzflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%,

11

vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, 5 Stärke- und Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 411-420. Auch Gemische aus Emulgatoren 10 und/oder Schutzkolloiden können verwendet werden. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer als auch nichtionischer Natur 15 sein. Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈-C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈) 20 und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208.

25 Zu den anionischen grenzflächenaktiven Substanzen zählen auch Verbindungen der allgemeinen Formel II,



worin R¹ und R² Wasserstoff oder C₄-C₂₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/ 35 oder Ammoniumionen sein können. In der Formel II bedeuten R¹ und R² bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff, und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R¹ und R² nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium 40 besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II, in denen X und Y Natrium, R¹ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R² Wasserstoff oder gleich R¹ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise 45 Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company). Die Verbin-

dungen II sind allgemein bekannt, z. B. aus der US-A-4,269,749, und im Handel erhältlich.

Neben den genannten anionischen Emulgatoren können auch nichtionische Emulgatoren verwendet werden. Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), Ethoxylate langketiger Alkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈-C₃₆), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymere. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: C₁₀-C₂₂, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von nativen Alkoholen oder Oxoalkoholen mit einem linearen oder verzweigten C₁₂-C₁₈-Alkylrest und einem Ethoxiliierungsgrad von 8 bis 50. Bevorzugt werden anionische Emulgatoren oder Kombinationen aus wenigstens einem anionischen und einem nichtionischen Emulgator eingesetzt.

Das Molekulargewicht der Polymerivate kann durch Zugabe geringer Mengen, in der Regel bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, einer oder mehrerer, das Molekulargewicht regelnder Substanzen, z. B. organische Thioverbindungen, Silane, Allylalkohole oder Aldehyde eingestellt werden.

Die Emulsionspolymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch nach der Batchfahrweise, vorzugsweise nach einem halbkontinuierlichen Verfahren erfolgen. Dabei können die zu polymerisierenden Monomere kontinuierlich, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, dem Polymerisationsansatz zugeführt werden.

Neben der saatfreien Herstellungsweise kann zur Einstellung einer definierten Polymerteilchengröße die Emulsionspolymerisation nach dem Saatlatex-Verfahren oder in Gegenwart von in situ hergestellten Saatlatex erfolgen. Verfahren hierzu sind bekannt und können dem Stand der Technik entnommen werden (siehe EP-B 40419, EP-A-614 922, EP-A-567 812 und dort zitierte Literatur sowie 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, S. 847).

Vorzugsweise wird die Polymerisation in Anwesenheit von 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1,5 Gew.-% eines Saatlatex (Feststoffgehalt des Saatlatex, bezogen auf Gesamtmonomermenge), vorzugsweise mit vorgelegtem Saatlatex (Vorlagensaat) durchgeführt. Der Latex weist in der Regel eine g wichtsmittlere Teilchengröße von 10 bis 100 nm und insbesondere 20 bis 50 nm auf. Seine konstituierenden Monomere sind beispielsweise Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Mischungen davon, wobei der

13

Saatlatex in untergeordnetem Maße auch Monomere d, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerisatteilchen im Saatlatex, einpolymerisiert enthalten kann.

5 Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind von untergeordneter Bedeutung. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 120 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 95 °C und besonders bevorzugt zwischen 50 und 90°C.

10

Im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inertem Gas erreicht werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z. B. in der DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 sowie in der DE-A 44 35 422 aufgeführt sind, erfolgen. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem organischen Sulfit durchgeführt.

25

Auf dem Wege der Emulsionspolymerisation sind grundsätzlich Dispersionen mit Feststoffgehalten bis zu etwa 80 Gew.-% (Polymergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion) erhältlich. Aus praktischen Erwägungen werden in der Regel für die erfindungsgemäßen Zubereitungen Polymerisatdispersionen mit Feststoffgehalten im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Dispersionen mit Polymergehalten > 50 Gew.-%. Natürlich sind auch Dispersionen mit geringeren Feststoffgehalten prinzipiell für die erfindungsgemäßen Zubereitungen einsetzbar.

35

Erfindungsgemäß werden die Phosphonatgruppen enthaltenden Polymerate P in Form ihrer wässrigen Polymerisatdispersionen als Bindemittel in solchen pigmenthaltigen Zubereitungen eingesetzt, die zur Beschichtung von Substraten dienen. Hierunter versteht man beispielsweise Kunststoffdispersionsputze, Fliesenkleber, Anstrichmittel, Dichtmassen oder Versiegelungsmassen, insbesondere für poröse Bauteile.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung be-45 trifft Zubereitungen in Form von Dispersionenfarben.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, vorzugsweise die Dispersionsfarben enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht 5 Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittel, Füllstoff, Pigment, schwerflüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Weichmacher, und polymere Hilfsmittel. Davon entfallen etwa

- i 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf feste 10 Bindemittelbestandteile (= Polymerisat P)
- ii 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf wenigstens ein anorganisches Pigment,
- 15 iii 0 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, auf anorganische Füllstoffe und
- iv 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, auf übliche Hilfsmittel.

20 Die PVK der Zubereitungen liegt in der Regel oberhalb 10 %, z. B. 15 bis 75 %. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt sie im Bereich von 15 bis 25 %. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die PVK im Bereich von 25 > 40 % bis 60 Gew.-%, z. B. bei etwa 45 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die PVK > 60 %, vorzugsweise > 70 %, und kann bis zu 85 % betragen.

Typische Pigmente für die erfindungsgemäßen Zubereitungen, insbesondere für Dispersionsfarben, sind beispielsweise Titandioxid, 30 vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat) verwendet. Die Zubereitungen können jedoch auch farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, 35 lumineszente Pigmente, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Mangan-schwarz, Antimonschwarz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, 40 Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten.

Geeignete Füllstoffe umfassen grundsätzlich Alumosilicate, wie 45 Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate,

wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Dispersionsputze können auch 5 gröbere Zuschlüsse, wie Sände oder Sandsteingranulate, enthalten. In Dispersionsfarben werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe bevorzugt.

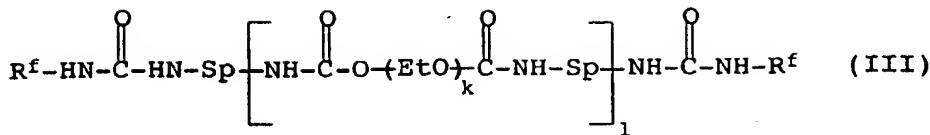
Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Einsparung von Weißpigmenten 10 werden in den bevorzugten Dispersionsfarben häufig feinteilige Füllstoffe, z. B. feinteiliges Calciumcarbonat oder Mischungen verschiedener Calciumcarbonate mit unterschiedlichen Teilchengrößen eingesetzt. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtons und der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten 15 und Füllstoffen eingesetzt.

Zu den üblichen Hilfsmitteln iv. zählen Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium- oder Kaliumpolyphosphate, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren, Alkalimetallsalze von Polymaleinsäure, Poly- 20 phosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsaures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere deren Natriumsalze. Die Dispergiermittel bzw. Netzmittel werden in der Regel in einer Menge von 0.1 bis 0.6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionsfarbe eingesetzt.

25 Ferner umfassen die Hilfsmittel iv gegebenenfalls auch Verdickungsmittel, beispielsweise Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose, ferner Casein, Gummiarabikum, Tragantgummi, Stärke, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Natriumpolyacrylate, wasserlösliche Copolymerisate auf Acryl- und Methacrylsäurebasis, wie Acrylsäure/Acrylamid- und Methacrylsäure/Acrylester-Copolymerisate und sog. Assoziativverdicker, beispielsweise Styrol-Maleinsäureanhydrid-Polymerisate oder vorzugsweise hydrophob modifizierte Polyetherurethane, wie sie beispielsweise von N. Chen et al. in J. Coatings Techn. Vol 69, No. 867, 1997, S. 73 und von R. D. Hester et al. J. Coatings Technology, Vol. 69, No. 864, 1997, 109 beschrieben sind und auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

40 Beispiele für hydrophob modifizierte Polyetherurethane sind Polymere der allgemeinen Formel III

16



worin R^f für einen hydrophoben Rest, vorzugsweise einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, Et für 1,2-Ethylen steht, Sp für $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylen, Cycloalkylen oder 10 Arylen steht, k für eine Zahl im Bereich von 50 bis 1 000 und 1 für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10, wobei vorzugsweise das Produkt $k \times 1$ im Bereich von 300 bis 1 000 liegt.

Auch anorganische Verdickungsmittel, z. B. Bentonite oder Hektorit, können verwendet werden. Verdickungsmittel werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zubereitung, verwendet. Ferner umfassen die Hilfsmittel iv in der Regel 20 auch Entschäumer, Konservierungs- oder Hydrophobiermittel, Biowaschmittel, Fasern oder weitere Bestandteile.

Auch können die Beschichtungsmassen zur Einstellung der Filmbildeneigenschaften der Bindemittelpolymerisate, sog. Filmbildekonsolidierungsmittel (Weichmacher), z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Hexylenglykol, Alkylether und -etherester von 25 Glykolen und Polyglykolen, z. B. Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonoethyletheracetat, Diethylenglykolmonobutylether, Hexylenglykoldiacetat, Propylenglykolmonoethylether, -monophenylether, -monobutylether und -monopropylether, Dipropylene-glykolmonomethyl-ether, Dipropylenglykolmono-n-butylether, Tripropylenglykolmono-n-butylether, und die Acetate der vorgenannten 30 Monoalkylether, z. B. Butoxybutylacetat, ferner Alkylester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren, z. B. Texanol® der Eastman, oder technische Gemische von Dibutylestern der Bernsteinsäure, 35 Glutarsäure und Adipinsäure, ferner Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische, mit oder ohne aromatische Bestandteile, z. B. Testbenzine des Siedebereichs 140 bis 210 °C, enthalten. Filmbildehilfsmittel werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das in der Zubereitung enthaltene Polymerisat P, eingesetzt, so dass die Zubereitung eine Mindestfilmbildetemperatur 40 < 15 °C und vorzugsweise im Bereich von 0 bis 10 °C aufweist.

Ferner können die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Zubereitungen auch vernetzende Zusätze enthalten. Derartige Zusätze 45 können sein: aromatische Ketone, z. B. Alkylphenylketone, die gegebenenfalls am Phenylring einen oder mehrere Substituenten aufweisen, oder Benzophenon und substituierte Benzophenone als Photo-

tointiatoren. Für diesen Zweck geeignete Photoinitiatoren sind z. B. aus der DE-A-38 27 975 und der EP-A-417 568 bekannt. Geeignete vernetzend wirkende Verbindungen sind auch wasserlösliche Verbindungen mit wenigstens zwei Aminogruppen, beispielsweise 5 hydrazide aliphatischer Dicarbonsäuren gemäß der DE-A-39 01 073, wenn das Copolymer P Carbonylgruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthält.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind stabile fluide Systeme, 10 die man zur Beschichtung von einer Vielzahl von Substraten verwenden kann. Danach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Beschichten von Substraten. Geeignete Substrate sind beispielsweise Holz, Beton, Metall, Glas, Keramiken, Plastik, Putze, Tapeten, gestrichene, grundierte oder verwitterte 15 Untergründe. Das Aufbringen der Zubereitung auf das zu beschichtende Substrat erfolgt in einem von der Ausgestaltung der Zubereitung abhängigen Weise. Das Aufbringen kann, abhängig von Viskosität und Pigmentgehalt der Zubereitung sowie dem Substrat mittels Rollen, Bürsten, Rakeln oder als Spray erfolgen.

20 Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Beschichtungen zeichnen sich durch eine hohe Nassabriebfestigkeit und eine gute Haftung in nassem Zustand aus. Eine verbesserte Nassabriebfestigkeit, d. h. eine verbesserte mechanische 25 Stabilität der Beschichtungen gegenüber abrasiven Einflüssen im feuchten Zustand ist für die Witterungsstabilität der Beschichtungen günstig und bewirkt auch, dass die Beschichtungen abwaschbar sind. Darüber hinaus sind die Beschichtungen nicht klebrig und zeichnen sich durch eine hohe Blockfestigkeit aus.

30 Die vorteilhaften Eigenschaften des Polymerisats P als Bindemittel gegenüber Bindemittelpolymerisaten aus dem Stand der Technik, insbesondere die verbesserte Nassabriebfestigkeit, macht sich sowohl bei pigmenthaltigen Zubereitungen mit einer PVK < 40 % 35 merkbar als auch bei Zubereitungen mit einer PVK > 40 % oder einer PVK > 60 %. Besonders deutlich werden die erfindungsgemäßen Vorteile, wenn die Zubereitungen eine PVK > 40 % und bis zu 85 % aufweisen, z. B. eine PVK von etwa 45 % oder eine PVK von 70 bis 40 80 %. Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der Polymerisate P zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von pigmenthaltigen Zubereitungen.

Die im Folgenden aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

I. Herstellung und Charakterisierung der Polymerisatdispersionen
(Komponente A)

Die mittlere Teilchengröße (z-Mittelwert) der Polymerisatteilchen wurde durch dynamische Lichtstreuung (Photonenkorrelationsspektroskopie) an einer 0,01 gew.-%igen Dispersion 5 in Wasser bei 23 °C mittels eines Autosizers IIc der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt. Angegeben wird der mittlere Durchmesser der Kumulantenauswertung (cumulant 10 z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion.

Die Bestimmung der Mindestfilmbildtemperatur (MFT) der Polymerisatdispersionen erfolgte in Ahnlehnung an Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, VCH Weinheim 1980, S. 17. Als Messgerät diente eine sogenannte Filmbildebahn (Metallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wird und an die zur Temperaturkalibrierung an verschiedenen Stellen Temperatursensoren angebracht sind, wobei der Temperaturgradient so gewählt wird, dass das eine Ende der 15 Filmbildebahn eine Temperatur oberhalb der zu erwartenden MFT und das andere Ende eine Temperatur unterhalb der zu erwartenden MFT aufweist). Auf die Filmbildebahn wird nunmehr die wässrige Polymerisatdispersion aufgebracht. In den Bereichen der Filmbildebahn, deren Temperatur oberhalb der MFT liegt, 20 bildet sich beim Trocknen ein klarer Film aus, wohingegen sich in den kühleren Bereichen ein weißes Pulver bildet. Anhand des bekannten Temperaturprofils der Platte wird die MFT 25 visuell bestimmt.

30 Vergleichsdispersion VD1

In einen Reaktor wurden 234 g entionisiertes Wasser, 38 g 35 wässrige Natriumpyrophosphatlösung (5 gew.-%) und 4,61 g eines Polystyrolsaatlates (Teilchengröße etwa 30 nm, Feststoffgehalt etwa 33 Gew.-%) vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde auf 85 °C erwärmt. Anschließend gab man 7,24 g wässrige Initiatorlösung zu. Danach gab man eine Monomeremulsion innerhalb von 3 Stunden und die verbleibende Initiatorlösung innerhalb von 4 Stunden zu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe hielt man die Temperatur 1 Stunde bei und kühlte 40 dann auf 60 °C ab. Danach gab man 6,36 g einer 15 gew.-%igen, wässrigen tert.-Butylhydroperoxidlösung und 7,25 g einer wässrigen, 13,1 gew.-%igen Acetonbissulfitlösung über getrennte Zuläufe in den Reaktor. Man behielt die 60 °C 45 1 Stunde bei. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur und stellte den pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 7,4 ein. Die erhaltene Dispersion war frei von Koagulat und wies

19

einen Feststoffgehalt von 60,1 Gew.-% auf. Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser des Polymerisats lag bei 270 nm. Die MFT lag bei 6 °C.

5	Initiatorlösung:	2,38 g Natriumperoxodisulfat 70,00 g entionisiertes Wasser
	Monomeremulsion:	227,73 g entionisiertes Wasser 21,11 g Emulgatorlösung 1 47,50 g Emulgatorlösung 2
10		356,25 g Methylmethacrylat 502,55 g n-Butylacrylat 19,00 g Methacrylsäure 72,20 g einer 25 gew.-%igen Lösung von N-(Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on in Methylmethacrylat
15	Emulgatorlösung 1:	45 gew.-%ige Lösung von (Dodecylsulfo- nophenoxy)benzolsulfonsäurenatriumsalz (Dowfax® 2A1 der Dow Chemicals) in Was- ser
20	Emulgatorlösung 2:	30 gew.-%ige Lösung des Natriumsalzes eines Schwefelsäurehalbestergemisches von C ₁₀ -C ₁₆ -Alkyl-Ethoxylaten (mittlerer EO-Grad 30) in Wasser (Disponil® FES 77 der Henkel KGaA).

Dispersion D1

30 In der für VD1 beschriebenen Weise wurde mit geänderter Monomerzusammensetzung eine erfindungsgemäße Dispersion D1 hergestellt. Am Anschluss an die Polymerisationsreaktion wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen Wert von 7,3 eingestellt. Die erhaltene Dispersion war frei von Koagulat und wies einen Feststoffgehalt von 58,2 Gew.-% auf. Der mittlere Teilchendurchmesser der Polymerisatteilchen lag bei 345 nm. Die MFT lag bei 5 °C.

30	Monomeremulsion:	193,71 g Wasser 21,11 g Emulgatorlösung 1 47,50 g Emulgatorlösung 2 356,25 g Methylmethacrylat 502,55 g n-Butylacrylat 10,22 g Vinylphosphonsäure
40		

20

72,20 g einer 25 gew.-%igen Lösung von
 N-(Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on in Methylmethacrylat.

5 Dispersion D2

Die Herstellung der Dispersion D2 erfolgte analog der Herstellung der von VD1. Im Anschluss an die Polymerisation wurde der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf 9,1 eingestellt. Die erhaltene Dispersion war koagulatfrei und wies einen Feststoffgehalt von 59,9 Gew.-% auf. Der mittlere Teilchendurchmesser der Polymerisatteilchen lag bei 267 nm. Die MFT lag bei 5 °C.

15 Monomeremulsion: 196,27 g entionisiertes Wasser
 21,11 g Emulgatorlösung 1
 47,50 g Emulgatorlösung 2
 356,25 g Methylmethacrylat
 502,55 g n-Butylacrylat
 20 15,32 g Vinylphosphonsäure
 72,20 g einer 25 gew.-%igen Lösung von
 N-(Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on in Methylmethacrylat.

25 II. Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen

1. Dispersionsfarben mit einer PVK von 46,9 %; Formulierung
 (I) (Beispiele V1, 1 und 2)

30 In einem Gefäß wurden folgende Bestandteile vorgelegt:

	105,60 g	Wasser
	2,00 g	Verdicker ¹⁾
	0,80 g	2-Amino-2-methylpropanol mit 5 % Wasser
35	1,00 g	Dispergiermittel ²⁾
	3,40 g	10 gew.-%-ige, wässrige Tetrakaliumpyrophosphat-Lösung
	1,70 g	handelsübliches Biozid ³⁾
	3,40 g	handelsüblicher Entschäumer ⁴⁾
40	10,10 g	Propylenglykol
	10,10 g	Dipropylenglykol-n-butyether
	190,10 g	Titandioxidpigment ⁵⁾
	181,60 g	Feldspat ⁶⁾
	50,70 g	kalzinierter Kaolin ⁷⁾

45

21

Die Bestandteile wurden für 20 Minuten in einem Hochgeschwindigkeitsdispergator vermischt. Anschließend gab man folgende Bestandteile unter Rühren zu:

5	266,01 g	Polymerdispersion aus I (60,1 gew.-%ig)
	2,50 g	handelsüblicher Entschäumer ⁴⁾
	11,80 g	handelsüblicher Verdicker ⁸⁾
	159,00 g	Wasser

10 Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersionsfarben sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2. Dispersionsfarbe mit einer PVK von 72 % (Formulierung II)
(Beispiele V2, 3 und 4)

15	253,00 g	Wasser
	1,00 g	20 gew.-%ige wässrige KOH
	6,00 g	handelsüblicher Verdicker ¹⁾
	3,00 g	Dispergiermittel ⁹⁾
20	3,00 g	50 gew.-%ige, wässrige Tetrakaliumpyrophosphat-Lösung
	2,00 g	Konservierungsmittel ¹⁰⁾
	2,00 g	Entschäumer ¹¹⁾
	95,00 g	Titandioxid-Pigment ¹²⁾
25	215,00 g	Calciumcarbonat, 2 μm ¹³⁾
	180,00 g	Calciumcarbonat, 5 μm ¹⁴⁾
	65,00 g	Talk/Dolomit, 6 μm ¹⁵⁾

30 wurden in einem Hochgeschwindigkeitsdispergator miteinander vermischt. Hierzu gab man unter Rühren

	2,00 g	Entschäumer ¹¹⁾
	129,00 g	wässrige Polymerisatdispersion aus I (60,1 gew.-%ig)
35	17,00 g	Wasser

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersionsfarben sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

40 1) Hydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 30 Pas (bestimmt als 2%ige Lösung in Wasser bei 25 °C); Natriosol® 250 HR der Hercules GmbH Düsseldorf.

2) 30 gew.-%ige wässrige Lösung eines Ammoniumpolyacrylates; Pigmentverteiler A der BASF AG, Ludwigshafen.

45 3) Proxel®GXL der Zeneca GmbH, Frankfurt.

4) Foammaster®S der Henkel KGaA, Düsseldorf

5) Kronos®2101 der Kronos, Houston/Texas

22

6) Min x®4 der Unimin Speciality Minerals Inc. Elco/Illinois, mittlere Korngröße 7,5 µm
7) Icecap® der Burgess Pigment Co., Sandersville, Georgia
5 8) 20 gew.-%ige Lösung eines assoziativ verdickenden Polyurethans, Acrysol RM 202 der Rohm and Haas Deutschland GmbH, Frankfurt
9) 45 gew.-%ige wässrige Lösung eines Natriumpolyacrylates; Pigmentverteiler S der BASF AG, Ludwigshafen.
10 10) Parmetol®A26 der Schulke & Mayr GmbH, Norderstedt.
11) Agitan 255 der Münzing-Chemie GmbH, Heilbronn
12) Kronos®2300 der Kronos Titan GmbH, Leverkusen
13) Calcit, mittlere Teilchengröße 2 µm; Omyacarb 2GU der Omya GmbH, Köln
15 14) Calcit, mittlere Teilchengröße 5 µm; Omyacarb 5GU der Omya GmbH, Köln
15) Talk/Dolomit, mittlere Teilchengröße 6 µm; Naiatsch SE-Micro der Luzenac Deutschland GmbH, Düsseldorf.

20 III. Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften**1. Abriebfestigkeit**

25 Die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgte für die Formulierung I nach ASTM D 2486 mittels einer "Gardner"-Scheuermaschine und einem standardisierten Scheuermedium (abrasiver Typ SC-2).

30 Die Dispersionsfarben der Formulierung I wurden mit einem Kastenrakel (Spalthöhe 175 µm, 7 MIL) auf Leneta-Folien aufgebracht. Anschließend wurden die Folien unter Normklima (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit) in einer Klimakammer 14 Tage getrocknet. Die Trockenschichtdicke lag bei etwa 50 µm.

35 Für jede Dispersionsfarbe wurde an 3 Folien der Abriebtest durchgeführt. Hierzu wurden in der Mitte der Folie ein 250 µm dicker Blechstreifen unterlegt. Anschließend wurde Scheuerpaste aufgebracht und mit einer Nylonbürste solange gescheuert, bis die Beschichtung an der Stelle, wo das Blech unterlegt war, durchgescheuert war. Angegeben wird die Anzahl von Doppelhüben, die erforderlich ist, um die Beschichtung an einer Stelle vollständig durchzuscheuern. Angegeben ist der Durchschnitt zweier Werte, die weniger als 25 % voneinander abweichen.

23

Die Dispersionsfarben der Formulierung II wurden in Anlehnung an DIN 53778 auf ihre Abriebfestigkeit geprüft: Mit Hilfe eines 60 mm breiten Rakels wurde auf eine Leneta-Folie von ca. 430 x 80 mm ein Anstrichfilm aufgetragen. Die Spalthöhe wurde so gewählt, dass eine Trockenschichtdicke von 100 µm resultierte. Der Film wurde bei Raumtemperatur 7 Tage getrocknet. Dann wurde in einem Scheuergerät unter ständigem Zutropfen einer 0,25%igen wässrigen Lösung von n-Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz eine Scheuerbürste über den Anstrich geführt. Die Anzahl der Doppelhübe bis zum Durchscheuern des Anstrichs diente als Maß für die Scheuerfestigkeit.

2. Blockfestigkeit

Die Blockfestigkeit wurde gemäß ASTM D 4946 bestimmt. Hierzu brachte man die Dispersionsfarben aus II mit einem Kastenrakel (3 MIL, Spalthöhe 75 µm) auf Leneta-Folien auf. Anschließend trocknete man die Folien 24 Stunden unter Norm-Klimabedingungen. Die getrockneten, beschichteten Folien wurden anschließend in 3,8 x 3,8 cm große Quadrate zerschnitten. Die Quadrate wurden mit den beschichteten Seiten aufeinandergelegt und zwischen zwei Glasplatten plaziert. Auf diese Glasplatten gab man ein Gewicht von 2 kg. Diese Anordnung wurde 24 Stunden bei 50 °C aufbewahrt. Anschließend untersuchte man, wie sich die Folien voneinander entfernen lassen. Hierzu legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 10 zugrunde:

30	0 = 75 bis 100 % Abriss der Beschichtung
	1 = 50 bis 75 % Abriss
	2 = 25 bis 50 % Abriss
	3 = 5 bis 25 % Abriss
	4 = sehr klebrig: 0 bis 5 % Abriss
35	5 = mäßige Klebrigkeit
	6 = leichte Klebrigkeit
	7 = leichte bis sehr leichte Klebrigkeit
	8 = sehr leichte Klebrigkeit
	9 = kaum klebrig
40	10 = nicht klebrig

3. Nasshaftung

Die Nasshaftung wurde wie folgt bestimmt: In einem ersten Schritt wurden die Leneta-Folien mit lösungsmittelhaltigem Alkydharzlack (Glasurit EA, Hochglanzlack der BASF deco GmbH, Köln) mit einem Kastenrakel (Spalthöhe 180 µm)

24

beschichtet. Die Folien wurden 24 Stunden in einer Norm-klimakammer und anschließend 14 Tage in einem Ofen bei 50 °C getrocknet. Anschließend wurden die Dispersionsfarben aus II mit einem Applikator (Spalthöhe 250 µm, 10 MIL) auf die mit Alkydharz beschichteten Leneta-Folien als zweite Beschichtung aufgebracht. Die so erhaltenen Folien wurden 3 Tage unter Norm-Klimabedingungen getrocknet. Aus jeder Folie wurden 3 Prüfkörper herausgeschnitten. Jeder Prüfkörper wurde horizontal mit einer Rasierklinge angeschnitten. Anschließend führte man einen Frost-Tau-Test durch. Hierzu wässerte man die Prüfkörper und bewahrte sie anschließend in einem Tiefkühlschrank 16 Stunden bei -20 °C auf. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend ließ man die Proben auf Raumtemperatur erwärmen und wässerte sie dann erneut 10 Minuten. Danach wurde die Haftung der Beschichtung am Anschnitt durch Kratzen mit dem Fingernagel bestimmt. Hierbei legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 5 zugrunde, wobei 0 für eine optimale Adhäsion und 5 für keine Adhäsion (fehlerfreies Abziehen) steht. Die Werte 1 bis 4 stehen für Zwischenwerte.

25

Tabelle 1: Formulierungen mit PVK 46,9 % (Formulierung I)

Beispiel	Dis-persion	VPH ²⁾ /%	Blockfestigkeit	Nass-haftung	Nassab-riebfestig-keit ³⁾
V1 ¹⁾	VD1	0	10	1-2	1200
1	D1	1,0	10	1-2	2800
2	D2	1,5	10	1-2	2800

1) Vergleichsbeispiel

35 2) Vinylphosphonat

3) nach ASTM D 2486

40

Tabelle 2: Viskositätsstabilität der Formulierungen mit PVK
45 46,9 % (Formulierungen I)

25

5 Beispiel	Dispersion	Viskosität ¹ [KU]	
		frisch	nach 2 Wochen bei 50 °C
V1	VD1	83	93
1	D1	82	82
2	D2	83	82

1) bei niedriger Scherung, angegeben in Krebs-Einheiten (KU),
bestimmt in Anlehnung an ASTM D-562-81

10

Tabelle 3: Formulierung mit PVK 72 % (Formulierung II)

15 Beispiel	Dispersion	VPH ¹ /%	
		0	Nassabriebfestigkeit ²
V2	VD1	0	590
3	D1	1,0	1210
4	D2	1,5	1210

1) Vinylphosphonat

2) nach DIN 53778

20

25

30

35

40

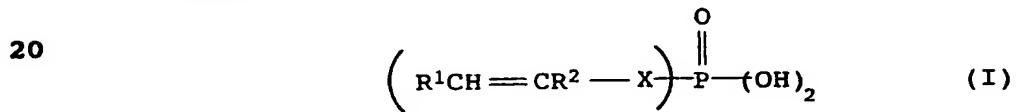
45

Patentansprüche

1. Pigmenthaltige Zubereitung zum Beschichten von Substraten,
 5 enthaltend

i) wenigstens ein Polymerisat P, das Phosphonatgruppen aufweist, als Bindemittel,
 ii) wenigstens ein anorganisches Pigment,
 10 iii) gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Füllstoffe und
 iv) übliche Hilfsmittel.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, worin das Polymerisat P durch
 15 radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhältlich ist, die wenigstens ein Monomer a und wenigstens ein davon verschiedenes Monomer b der allgemeinen Formel (I)



25 oder ein Salz davon umfassen, worin

R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COOH, -CO₂-Alk-OH oder -CO₂-Alk-P(O)(OH)₂ und

30 R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -CH₂-CO₂H, -CH₂-CO₂-Alk-OH oder CH₂-CO₂-Alk-P(O)(OH)₂ stehen, worin
 Alk C₁-C₄-Alkylen bedeutet,

35 X eine Einfachbindung, Alkylen, Arylen, -R³-Z-O-R⁴ oder -R³-Z-NH-R⁴- bedeutet, worin
 40 R³ an das Kohlenstoffatom der Doppelbindung gebunden ist und für eine Einfachbindung, Alkylen oder Arylen steht,
 R⁴ Alkylen oder Arylen bedeutet und
 Z für CO oder SO₂ steht.

45

3. Zubereitung nach Anspruch 2, wobei das Monomer b ausgewählt ist unter Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, α -Phosphonostyrol, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, und deren Salzen.
5
4. Zubereitung nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Monomer b 0,1 bis 10 Gew.-% der gesamten Monomermenge ausmacht.
10
5. Zubereitung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei das Monomer a wenigstens zwei voneinander verschiedene Monomere a1 und a2 umfasst, ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren, den Estern der Acrylsäure mit C₁-C₁₂-Alkanolen, den Estern der Methacrylsäure mit C₁-C₁₂-Alkanolen, den Estern aliphatischer C₁-C₁₂-Monocarbonsäuren, Ethylen und Vinylchlorid.
15
6. Zubereitung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, worin die zu polymerisierenden Monomere zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% Harnstoffgruppen enthaltende Monomere c umfassen.
20
7. Zubereitung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, worin die Monomere a wenigstens ein Monomer a1, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur > 30 °C aufweist und wenigstens ein Monomer a2, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur < 20 °C aufweist, umfassen.
25
8. Zubereitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zubereitung,
30
 - 5 bis 90 Gew.-% Polymerisat P gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
 - 5 bis 85 Gew.-% wenigstens eines anorganischen Pigments,
 - 0 bis 85 Gew.-% anorganische Füllstoffe und
 - 0,1 bis 40 Gew.-% übliche Hilfsmittel
35
9. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von anorganischen Bestandteilen zu Polymerisat P durch eine Pigmentvolumenkonzentration PVK > 10 % charakterisiert ist.
40
10. Verwendung von Polymerisatdispersionen bzw. Polymerisaten P gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von polymergebundenen Beschichtungsmassen, insbesondere von Dispersionsfarben.
45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 98/07284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D17/00 C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 99 06450 A (BRUYLANTS PAUL PETER ; HUYBRECHTS JOSEF (BE); KIRSCHENBAUM KENNETH S) 11 February 1999 see the whole document ----	1-5, 7-9
X	EP 0 366 569 A (COATEX SA) 2 May 1990 see claims ----	1-3, 5, 7-9
X	EP 0 398 487 A (ICI PLC) 22 November 1990 see claims 1,8,12 ----	1-5, 7-9
X	EP 0 412 027 A (COATEX SA) 6 February 1991 see claim 1 ----	1-3, 5, 7-9 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 1999

Date of mailing of the international search report

12/05/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/07284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 477 433 A (ECKART STANDARD BRONZEPULVER) 1 April 1992 see examples ----	1-5,7-9
X	WO 94 01476 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;KLIMMEK HELMUT (DE); KRAUSE FRANK (DE)) 20 January 1994 see claims 21,22; example 22 ----	1-5,7-9
X	DE 26 38 544 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 2 June 1977 see page 11; claims; examples 2,3 ----	1-5,7-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 94-245767 XP002096741 & JP 06 179790 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) , 28 June 1994 see abstract -----	1-5,7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9906450	A	11-02-1999			NONE
EP 0366569	A	02-05-1990	FR	2637511 A	13-04-1990
			AT	120157 T	15-04-1995
			CA	1334775 A	14-03-1995
			DE	68921842 D	27-04-1995
			DE	68921842 T	16-11-1995
			ES	2072915 T	01-08-1995
			FI	894793 A	11-04-1990
			JP	2172529 A	04-07-1990
			NO	174628 B	28-02-1994
			US	5109090 A	28-04-1992
			US	5110358 A	05-05-1992
			US	5147506 A	15-09-1992
EP 0398487	A	22-11-1990	AT	103318 T	15-04-1994
			AU	629325 B	01-10-1992
			AU	5319790 A	01-11-1990
			CA	2015453 A	27-10-1990
			DE	69007535 D	28-04-1994
			DE	69007535 T	21-07-1994
			DK	398487 T	02-05-1994
			ES	2063263 T	01-01-1995
			JP	2307524 A	20-12-1990
			PT	93880 A, B	20-11-1990
			US	5084502 A	28-01-1992
EP 0412027	A	06-02-1991	FR	2650594 A	08-02-1991
			AT	162845 T	15-02-1998
			AU	633601 B	04-02-1993
			AU	6010390 A	07-02-1991
			CA	2020584 A	05-02-1991
			DD	297180 A	02-01-1992
			DE	69031994 D	05-03-1998
			JP	3076762 A	02-04-1991
			NO	301937 B	29-12-1997
			US	5145902 A	08-09-1992
EP 0477433	A	01-04-1992	DE	4030727 A	02-04-1992
			AT	103957 T	15-04-1994
			CA	2034827 A, C	29-03-1992
			DE	59005285 D	11-05-1994
			DK	477433 T	02-05-1994
			ES	2052144 T	01-07-1994
			JP	7003185 A	06-01-1995
			JP	7053837 B	07-06-1995
			US	5332767 A	26-07-1994
WO 9401476	A	20-01-1994	DE	4221381 C	10-02-1994
			AU	669191 B	30-05-1996
			AU	4501293 A	31-01-1994
			BG	62005 B	30-12-1998
			BG	99295 A	29-09-1995
			BR	9306659 A	08-12-1998
			CA	2138769 A, C	20-01-1994
			CN	1087649 A	08-06-1994
			CZ	9403323 A	12-07-1995
			EP	0648234 A	19-04-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio ^{als} Aktenzeichen

PCT/EP 98/07284

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 477 433 A (ECKART STANDARD BRONZEPULVER) 1. April 1992 siehe Beispiele ---	1-5,7-9
X	WO 94 01476 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;KLIMMEK HELMUT (DE); KRAUSE FRANK (DE)) 20. Januar 1994 siehe Ansprüche 21,22; Beispiel 22 ---	1-5,7-9
X	DE 26 38 544 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 2. Juni 1977 siehe Seite 11; Ansprüche; Beispiele 2,3 ---	1-5,7-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 94-245767 XP002096741 & JP 06 179790 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) , 28. Juni 1994 siehe Zusammenfassung -----	1-5,7-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationale Aktenzeichen
 PCT/EP 98/07284

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 9906450 A	11-02-1999	KEINE			
EP 0366569 A	02-05-1990	FR 2637511 A		13-04-1990	
		AT 120157 T		15-04-1995	
		CA 1334775 A		14-03-1995	
		DE 68921842 D		27-04-1995	
		DE 68921842 T		16-11-1995	
		ES 2072915 T		01-08-1995	
		FI 894793 A		11-04-1990	
		JP 2172529 A		04-07-1990	
		NO 174628 B		28-02-1994	
		US 5109090 A		28-04-1992	
		US 5110358 A		05-05-1992	
		US 5147506 A		15-09-1992	
EP 0398487 A	22-11-1990	AT 103318 T		15-04-1994	
		AU 629325 B		01-10-1992	
		AU 5319790 A		01-11-1990	
		CA 2015453 A		27-10-1990	
		DE 69007535 D		28-04-1994	
		DE 69007535 T		21-07-1994	
		DK 398487 T		02-05-1994	
		ES 2063263 T		01-01-1995	
		JP 2307524 A		20-12-1990	
		PT 93880 A, B		20-11-1990	
		US 5084502 A		28-01-1992	
EP 0412027 A	06-02-1991	FR 2650594 A		08-02-1991	
		AT 162845 T		15-02-1998	
		AU 633601 B		04-02-1993	
		AU 6010390 A		07-02-1991	
		CA 2020584 A		05-02-1991	
		DD 297180 A		02-01-1992	
		DE 69031994 D		05-03-1998	
		JP 3076762 A		02-04-1991	
		NO 301937 B		29-12-1997	
		US 5145902 A		08-09-1992	
EP 0477433 A	01-04-1992	DE 4030727 A		02-04-1992	
		AT 103957 T		15-04-1994	
		CA 2034827 A, C		29-03-1992	
		DE 59005285 D		11-05-1994	
		DK 477433 T		02-05-1994	
		ES 2052144 T		01-07-1994	
		JP 7003185 A		06-01-1995	
		JP 7053837 B		07-06-1995	
		US 5332767 A		26-07-1994	
WO 9401476 A	20-01-1994	DE 4221381 C		10-02-1994	
		AU 669191 B		30-05-1996	
		AU 4501293 A		31-01-1994	
		BG 62005 B		30-12-1998	
		BG 99295 A		29-09-1995	
		BR 9306659 A		08-12-1998	
		CA 2138769 A, C		20-01-1994	
		CN 1087649 A		08-06-1994	
		CZ 9403323 A		12-07-1995	
		EP 0648234 A		19-04-1995	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 98/07284

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9401476 A		FI 946207 A HU 69042 A IL 106100 A JP 2820320 B JP 7508549 T LT 699 A, B LV 10784 A MX 9303979 A PL 307024 A SI 9300359 A SK 395 A US 5580941 A US 5854191 A US 5854321 A US 5847065 A US 5783616 A ZA 9304655 A	30-12-1994 28-08-1995 18-03-1997 05-11-1998 21-09-1995 15-06-1994 20-08-1995 29-04-1994 02-05-1995 31-03-1994 11-07-1995 03-12-1996 29-12-1998 29-12-1998 08-12-1998 21-07-1998 11-01-1994
DE 2638544 A	02-06-1977	AT 337850 B AT 898975 A GB 1538298 A	25-07-1977 15-11-1976 17-01-1979